

ELECTRODE STRUCTURAL BODY FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS MANUFACTURE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP11233116
Publication date: 1999-08-27
Inventor(s): OGURA TAKAO; KAWAKAMI SOICHIRO; KOBAYASHI NAOYA
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: ☐ JP11233116
Application Number: JP19980048562 19980216
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/64; H01M2/16; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain capacity drop to provide a lithium secondary battery having a long service life.

SOLUTION: In a negative electrode 102 comprising an electrode structural body for a lithium secondary battery using metal 103 non-alloyed with lithium as a current collector, and arranged on its surface with metal 104 alloyed with lithium, the metal 103 used as the current collector is deformed accompanied with volume change of the metal 104 alloyed with lithium caused by charge/discharge. The electrode structural body for the lithium secondary battery is used as the negative electrode in the lithium secondary battery.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-233116

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I | |
|---------------------------|------|---------|--------|
| H 0 1 M | 4/64 | H 0 1 M | 4/64 A |
| | 2/16 | | 2/16 L |
| | 4/02 | | 4/02 D |
| | 4/38 | | 4/38 Z |
| | 4/62 | | 4/62 Z |

審査請求 未請求 請求項の数41 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-48562

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月16日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小倉 孝夫

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

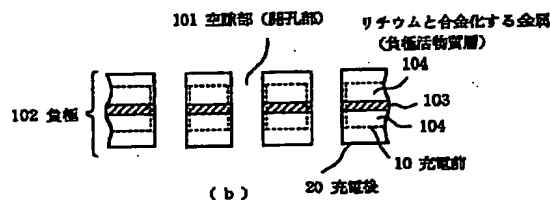
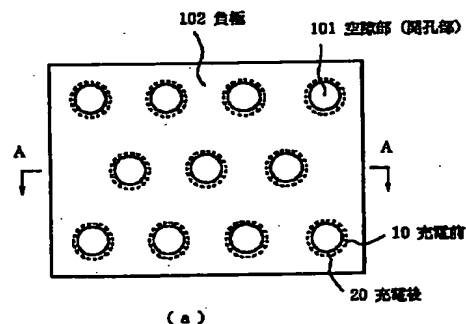
(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極構造体、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 容量低下を抑制し、長寿命なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムと合金化しない金属103を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属104を配置したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極102において、充電・放電により起るリチウムと合金化する金属104の体積変化にともない、集電体として用いた金属103が変形するようにする。該リチウム二次電池用電極構造体を負極として用いたリチウム二次電池。



103 リチウムと合金化しない金属
(負極集電体)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体において、充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形することを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項2】 前記リチウムと合金化しない金属の材質がニッケル、銅、チタン、鉄、コバルト、クロム、タングステン、銀もしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項3】 前記リチウムと合金化しない金属が二次元または三次元的に空孔を有することを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項4】 前記リチウムと合金化しない金属の空孔率が5～50%であることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項5】 前記リチウムと合金化しない金属がパンチングメタル、フェルト、エキスパンドまたは発泡体であることを特徴とする請求項3または4に記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項6】 前記リチウムと合金化しない金属に、切れ目が設けられていることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項7】 前記リチウムと合金化しない金属の厚さが8～15μmであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかの項に記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項8】 前記リチウムと合金化する金属がアルミニウム、錫、インジウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコンもしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項9】 前記リチウムと合金化する金属の空孔率が20～80%であることを特徴とする請求項1または8記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項10】 前記リチウムと合金化する金属の厚さが10～50μmであることを特徴とする請求項8または9に記載のリチウム二次電池用電極構造体。

【請求項11】 充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体の製造方法であって、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置することを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項12】 前記リチウムと合金化しない金属に対して、リチウムと合金化する金属の配置方法が、リチウムと合金化する金属の粉末をバインダ溶液と混合して、

スラリ状として、塗工、充填する請求項11記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項13】 前記リチウムと合金化しない金属にリチウムと合金化する金属を配置する際、バインダとして、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンの少なくとも一種以上を用い、リチウムと合金化する金属の粉末をスラリ状とした後、リチウムと合金化しない金属に塗工することを特徴とする請求項12記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項14】 前記バインダとリチウムと合金化する金属をスラリとする際、導電剤を添加することを特徴とする請求項12または13記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項15】 前記導電剤がカーボンであることを特徴とする請求項14記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項16】 前記リチウムと合金化しない金属に対して、リチウムと合金化する金属の配置方法が、リチウムと合金化する金属を電解メッキ法、無電解メッキ法、レーザメッキ法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、熱CVD法、減圧CVD法、プラズマCVD法、レーザCVD法から選ばれた少なくとも一つ以上の組み合わせであることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項17】 前記シート状のリチウムと合金化しない金属をリチウムと合金化する金属の表面に配置した後、パンチング状またはエキスパンド状にすることを特徴とする請求項11記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項18】 前記リチウムと合金化しない金属がパンチング状、エキスパンド状であって、そこへリチウムと合金化する金属を配置することを特徴とする請求項11乃至17のいずれかの項に記載のリチウム二次電池用電極構造体の製造方法。

【請求項19】 請求項1乃至10のいずれかの項に記載のリチウム二次電池用電極構造体からなることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項20】 リチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項21】 前記リチウムと合金化しない金属の材質がニッケル、銅、チタン、鉄、コバルト、クロム、タングステン、銀もしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項22】 前記リチウムと合金化しない金属が二

次元または三次元的に空孔を有することを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項23】 前記リチウムと合金化しない金属の空孔率が5～50%であることを特徴とする請求項22記載のリチウム二次電池。

【請求項24】 前記リチウムと合金化しない金属がパンチングメタル、フェルト、エキスパンドまたは発泡体であることを特徴とする請求項22または23に記載のリチウム二次電池。

【請求項25】 前記リチウムと合金化しない金属に、切れ目が設けられていることを特徴とする請求項20または21に記載のリチウム二次電池。

【請求項26】 前記リチウムと合金化しない金属の厚さが8～15 μm であることを特徴とする請求項20乃至25のいずれかの項に記載のリチウム二次電池。

【請求項27】 前記リチウムと合金化する金属がアルミニウム、錫、インジウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコンもしくはこれらの組み合わせであることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項28】 前記リチウムと合金化する金属の空孔率が20～80%であることを特徴とする請求項20または27記載のリチウム二次電池。

【請求項29】 前記リチウムと合金化する金属の厚さが10～50 μm であることを特徴とする請求項20、27または28に記載のリチウム二次電池。

【請求項30】 前記正極の集電体としてアルミニウムを用いることを特徴とする請求項20に記載のリチウム二次電池。

【請求項31】 前記正極の集電体がシート状、パンチングメタル、フェルト、エキスパンドまたは発泡体であることを特徴とする第30項に記載のリチウム二次電池。

【請求項32】 前記正極の集電体として用いるシート、エキスパンドまたはパンチングメタルの厚さが15～30 μm であることを特徴とする請求項31に記載のリチウム二次電池。

【請求項33】 前記正極の活物質として、ニッケル酸リチウムもしくはニッケルの一部をマンガン、コバルト、マグネシウムで置換した材料を用いることを特徴とする請求項20のリチウム二次電池。

【請求項34】 前記正極に対する負極の厚さの割合が20～50%であることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項35】 リチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介

して捲回してなる二次電池において、電池ケースの内径の断面積から正極、負極およびセパレータの断面積の合計を引いた断面積が負極のリチウムと合金化する金属の断面積の0.3～1.0倍であることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項36】 前記セパレータがフィルム状のポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15～40 μm であることを特徴とする請求項35記載のリチウム二次電池。

10 【請求項37】 リチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回してなる二次電池において、セパレータがフィルムと不織布からなることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

20 【請求項38】 前記セパレータがポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15～50 μm であることを特徴とする請求項37記載のリチウム二次電池。

【請求項39】 リチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回してなる二次電池において、少なくともセパレータとして不織布を有し、電解液がゲル状であることを特徴とする請求項20記載のリチウム二次電池。

【請求項40】 前記セパレータがポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15～40 μm であることを特徴とする請求項39記載のリチウム二次電池。

【請求項41】 前記ゲル化剤として、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルアルコールまたはポリアクリルアミドを用いることを特徴とする請求項39記載のリチウム二次電池。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極構造体、その製造方法及び該構造体を負極に用いた二次電池に関する。特に、充放電の繰り返しにより発生する集電体の破断を防ぎ、容量低下を抑えることが可能なリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池は環境保護の問題や携帯用機器の普及により、従来にも増して種々検討されている。環境保護の問題に関しては、現行の化石燃料で走る

車から排出される炭酸ガスを、電気自動車に代えることにより、無くそうとする研究が進められている。また、電力を有効に活用しようという観点から、ロードレベリング用の二次電池についても研究されている。これらの二次電池に要求される性能として、高容量、軽量、長寿命、低コストがある。一方、携帯用機器としては、特に高容量で小形、軽量であることが要求されている。

【0003】これらの特性を満足するものとして、ニッケル・水素二次電池とリチウム二次電池が実用化され、さらに、より高性能を求めて研究開発が精力的に行われている。ニッケル・水素二次電池は軽量という点ではリチウム二次電池に比べて劣るものの、低コストであることや、製造のしやすさ等から、携帯用機器の電源として、また、一部ではあるが電気自動車用電源としても実用化され始めている。

【0004】一方、リチウム二次電池は当初、金属リチウムを用いていたが、負極でリチウムのデンドライトが生成しやすく、寿命が短い、ショートしやすい等問題があった。この問題点を解決する手段として、負極にカーボンを用い、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム等を用いたリチウムイオン二次電池が開発され、製品化された。この電池は、充放電によりカーボン結晶の層間にリチウムイオンを出し入れするため、デンドライトは極めて生成しにくく上記のような問題は発生しにくい。このため、現在、携帯機器用電源として広く使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のリチウムイオン二次電池は、金属リチウムを負極活物質に使用するリチウム二次電池に比べて、リチウム二次電池の特徴である高エネルギー密度を充分には達成していない。これは、金属リチウムの容量密度が3850mAh/gであるのに対し、カーボンの容量密度が372mAh/gであることに起因している。このため、本来のリチウム二次電池が実用化されているとは言い難い。

【0006】リチウム金属本来の容量密度に近づけ、かつデンドライトの生成を抑制する方法として、リチウム-アルミニウムなどのリチウム合金を用いる方法が開示されている。たとえば、特開昭63-13264号公報、特開平5-47381号公報、特開平5-190171号公報がある。しかしながら、負極にリチウム合金を使用しても、放電を繰り返すうちに、負極が膨張・収縮を繰り返し、負極にクラックなどが生じ十分な集電性を維持できなくなる場合があった。

【0007】また、特開昭63-114057号公報には繊維状アルミニウムとリチウムと合金化しない金属繊維との混合体を基体とした負極が示されている。しかし、この場合は、充放電に伴う繊維状アルミニウムの膨張、収縮によりリチウムと合金化しない金属繊維との結合力の低下やそれとの界面でのクラックの発生が生じ、

十分な集電性を維持できない場合があった。

【0008】さらに、特開平5-234585号公報にはリチウム金属からなる基材の表面に、リチウム金属との金属間化合物を生成しにくい金属粉末を一様に付着させデンドライトの析出を少なくし、充電効率を高くして、サイクル寿命を向上させる電池が示されている。しかし、基材であるリチウム金属は充放電により、膨張、収縮を繰り返し、付着させた粉末の脱落や基材のクラックを生じる結果、上述したように負極の十分な集電性の維持やデンドライトの析出の制御が充分にできなくなる場合がある。

【0009】また、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22, 620-627, (1992)には、表面をエッチング処理したアルミニウム箔を負極に用いたリチウム二次電池の報告がされている。しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返すと、充放電の繰り返してアルミニウム箔に亀裂が入り、集電性の低下と共にデンドライトの成長が起る。したがって、この場合も実用レベルでの長寿命の二次電池は得られていない。

【0010】これらの欠点の多くを解決した発明が特開平8-50922号公報で開示されている。これは、負極がリチウムと合金を作る金属元素とリチウムと合金を作らない金属元素で構成し、リチウムと合金を作らない金属を配置した集電部から負極側の出力端子を引き出すことにより、上記のような問題点を解決し、長寿命で高エネルギー密度の電池を達成している。しかしながら、よりエネルギー密度を高めるためには、正極、負極、セパレータを効率よく捲回あるいは積層して、ケースに高密度に充填して電池を作製した場合には、充電によってリチウムと合金を作る金属は体積が膨張し、このため、リチウムと合金を作らない金属を配した集電部に亀裂が発生し、負極が切断される事になり、負極の集電能力が低下する場合があった。このため、高エネルギー密度は得られるものの、サイクル寿命特性に関しては満足できるものではなかった。

【0011】本発明は、上記の問題点を解決し、長寿命で高容量のリチウム二次電池、及びそのリチウム二次電池用電極構造体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第一の発明は、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体において、充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形することを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体である。

【0013】前記リチウムと合金化しない金属の材質がニッケル、銅、チタン、鉄、コバルト、クロム、タング

ステン、銀もしくはこれらの組み合わせであるのが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属が二次元または三次元的に空孔を有することが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属の空孔率が5～50%であることが好ましい。

【0014】前記リチウムと合金化しない金属がバンチングメタル、フェルト、エキスパンド、発泡体であることが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属に、切れ目が設けられていることが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属の厚さが8～15μmであることが好ましい。

【0015】前記リチウムと合金化する金属がアルミニウム、錫、インジウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコンもしくはこれらの組み合わせであることが好ましい。前記リチウムと合金化する金属の空孔率が20～80%であることが好ましい。前記リチウムと合金化する金属の厚さが10～50μmであることが好ましい。

【0016】本発明の第二の発明は、充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体の製造方法であって、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置することを特徴とするリチウム二次電池用電極構造体の製造方法である。

【0017】前記リチウムと合金化しない金属に対して、リチウムと合金化する金属の配置方法が、リチウムと合金化する金属の粉末をバインダ溶液と混合して、スラリー状として、塗工、充填するのが好ましい。

【0018】前記リチウムと合金化しない金属にリチウムと合金化する金属を配置する際、バインダとして、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンの少なくとも一種以上を用い、リチウムと合金化する金属の粉末をスラリー状とした後、リチウムと合金化しない金属に塗工するのが好ましい。

【0019】前記バインダとリチウムと合金化する金属をスラリーとする際、導電剤を添加することが好ましい。前記導電剤がカーボンであることが好ましい。

【0020】前記リチウムと合金化しない金属に対して、リチウムと合金化する金属の配置方法が、リチウムと合金化する金属を電解メッキ法、無電解メッキ法、レーザメッキ法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、熱CVD法、減圧CVD法、プラズマCVD法、レーザCVD法から選ばれた少なくとも一つ以上の組み合わせであることが好ましい。

【0021】前記シート状のリチウムと合金化しない金属をリチウムと合金化する金属の表面に配置した後、バンチング状またはエキスパンド状にすることが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属がバンチング状、

エキスパンド状であって、そこへリチウムと合金化する金属を配置することが好ましい。

【0022】本発明の第三の発明は、上記のリチウム二次電池用電極構造体からなることを特徴とするリチウム二次電池用負極である。

【0023】本発明の第四の発明は、リチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によるリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回してなることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0024】前記リチウムと合金化しない金属の材質がニッケル、銅、チタン、鉄、コバルト、クロム、タングステン、銀もしくはこれらの組み合わせであるのが好ましい。

【0025】前記リチウムと合金化しない金属が二次元または三次元的に空孔を有することが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属の空孔率が5～50%であることが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属がバンチングメタル、フェルト、エキスパンドまたは発泡体であることが好ましい。

【0026】前記リチウムと合金化しない金属に、切れ目が設けられていることが好ましい。前記リチウムと合金化しない金属の厚さが8～15μmであることが好ましい。前記リチウムと合金化する金属がアルミニウム、錫、インジウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコンもしくはこれらの組み合わせであることが好ましい。

【0027】前記リチウムと合金化する金属の空孔率が20～80%であることが好ましい。前記リチウムと合金化する金属の厚さが10～50μmであることが好ましい。前記正極の集電体としてアルミニウムを用いることが好ましい。

【0028】前記正極の集電体がシート状、バンチングメタル、フェルト、エキスパンドまたは発泡体であることが好ましい。前記正極の集電体として用いるシート、エキスパンドまたはバンチングメタルの厚さが15～30μmであることが好ましい。前記正極の活物質として、ニッケル酸リチウムもしくはニッケルの一部をマンガン、コバルト、マグネシウムで置換した材料を用いることが好ましい。前記正極に対する負極の厚さの割合が20～50%であることが好ましい。

【0029】また、本発明は、上記のリチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負

極をセバレータを介して捲回してなる二次電池において、電池ケースの内径の断面積から正極、負極およびセバレータの断面積の合計を引いた断面積が負極のリチウムと合金化する金属の断面積の0.3~1.0倍である事を特徴とするリチウム二次電池である。前記セバレータがフィルム状のポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15~40 μ mであることが好ましい。

【0030】また、本発明は、上記のリチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセバレータを介して捲回してなる二次電池において、セバレータがフィルムと不織布からなることを特徴とするリチウム二次電池である。前記セバレータがポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15~50 μ mであることが好ましい。

【0031】また、本発明は、上記のリチウム二次電池用正極と、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置してなり、充電・放電によりリチウムと合金化する金属の体積変化に伴い、集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形するリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセバレータを介して捲回してなる二次電池において、少なくともセバレータとして不織布を有し、電解液がゲル状であることを特徴とするリチウム二次電池である。

【0032】前記セバレータがポリプロピレンあるいはポリエチレンからなり、厚さが15~40 μ mであることが好ましい。前記ゲル化剤として、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールまたはポリアクリルアミドを用いることが好ましい。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明者は、上記問題点を解決すべく検討した結果、リチウムと合金化する金属は、充電によってリチウムと金属の金属間化合物になり、体積が膨張することを確認した。膨張の度合いは、用いる金属の種類や充電のレベルによって異なる。この膨張の度合いが大きいと、リチウムと合金化しない金属である集電体に応力がかかり、亀裂が発生し、この集電体が破断する場合がある。場合によっては、複数に破断される事もある。本発明は、これらの結果を見出したことに起因している。

【0034】上記問題点を解決し、目的を達成するためには、リチウム二次電池用電極構造体として、少なくとも、リチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体において、充電・放電によりリチウム

と合金化する金属の体積変化にともない集電体として用いたリチウムと合金化しない金属が変形することを特徴とする必要がある。

【0035】本発明のリチウム二次電池用電極構造体は、二次電池の負極および正極、リチウム一次電池の負極および正極にも用いることができるが、例えばリチウム二次電池用負極として用いるのが好ましい。

【0036】また、本発明のリチウム二次電池は、リチウム二次電池用正極とリチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセバレータを介して捲回した電池（放電状態）において、電池缶の横断面積（電池缶内周の断面積）から正極の横断面積と負極の横断面積とセバレータの横断面積を引いた横断面積（隙間の横断面積）が負極のリチウムと合金化する金属の横断面積の0.3~1.0倍、好ましくは0.4~0.8倍である事を特徴とする。この場合の隙間の横断面積には、捲回時の捲回軸の横断面積が含まれる。

【0037】また、本発明のリチウム二次電池は、リチウム二次電池用正極とリチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセバレータを介して捲回した電池において、セバレータがフィルムと不織布からなることを特徴とする。

【0038】これらの本発明の作用としては、充電・放電によってリチウムと合金化する金属が膨張する際、リチウムと合金化しない金属を集電体として用いた場合に、集電体に変形を起こさせることにより、リチウム二次電池用電極構造体からなる負極の亀裂や破断を未然に防ぐことである。集電体の変形は、①集電体の材質や、形状を選択することによる方法、②捲回形電池においては電池設計を最適化する方法、③セバレータとして収縮可能なものを用いる方法によって適切に生じさせることができる。これらを施すことにより、高容量でかつ長寿命なリチウム二次電池を得る事ができる。

【0039】集電体の形状や材質を選定する方法としては二次元的あるいは三次元的に空隙を持たせる事が重要である。具体的には、集電体がパンチングメタル、フェルト、エキスパンド、発泡体であり、適宜空隙を設けることが望ましい。これらの形状にする事によって、充電によってリチウムと合金化する金属の体積が膨張するのに伴って、リチウムと合金化しない金属である集電体も容易に膨張する。リチウム二次電池用電極構造体からなる負極の膨張は主に集電体の二次元的あるいは三次元的な空隙方向に向かって膨張し、変形する。このため、比較的狭い範囲で応力を緩和する事ができ、亀裂や破断することがない。

【0040】集電体の空孔率（集電体内に存在する空孔の体積比率）は、単位体積あたりの空間の割合を示し、

おおよそ5～50%、好ましくは20～40%が望ましい。この理由としては、5%未満では、リチウムと合金化する金属やリチウムと合金化しない金属の種類や集電体の種類によっては充電時に起こるリチウムと金属の合金化によって起こる膨張を完全に吸収する事ができない。50%を越えると、集電性の低下、製造の困難さ等が課題となる。また、集電体に切れ目を入れることも有効で、リチウムと合金化する金属の体積膨張による応力を緩和できる。

【0041】尚、空孔率は、集電体の重量/集電体の見かけの体積（集電体の外見上の形状、例えばシートであればシートとしての体積）＝見かけの密度、見かけの密度/集電体の真密度（集電体材料の組成より求めた集電体材料の実際の密度）＝空孔率という式に従って求める。

【0042】一方、集電体が一般的なシート状を用いる場合、両側ともにセパレータを介して正極で押えられており、比較的狭い範囲で応力を緩和する事ができない為、応力が集中したところで亀裂や破断が起ることもある。リチウムと合金化しない金属である集電体とリチウムと合金化する金属の密着が弱い場合には、リチウムと合金化する金属が集電体から剥離する場合もある。従って、上述したように集電体の材質、形状の選択を行い、集電体の剥離、亀裂の発生を防ぐ。

【0043】集電体の材料として用いるリチウムと合金化しない集電体の材質として、ニッケル、銅、チタン、鉄、コバルト、クロム、タングステン、銀もしくはこれらの組合わせとし、かつ、リチウムと合金化する金属としてアルミニウム、錫、インジウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコンもしくはこれらの組合わせがある。

【0044】一方、前述したようにリチウム二次電池用正極とリチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回した電池において、電池缶の断面積から正極の断面積と負極の断面積とセパレータの断面積を引いた断面積が負極のリチウムと合金化する金属の断面積の0.3～1.0倍である事を特徴としたリチウム二次電池の作用は充電によりリチウムと合金化した金属の体積が膨張した場合に、電池ケース内に隙間を設けて、リチウムと合金化しない金属が変形する事によって応力を緩和させる事である。

【0045】捲回した電池では、一般に、捲回群の中央部に製造面からの制約で隙間ができています。この隙間は鋼やステンレス等で出来ている2本の軸を中心にして、セパレータを介して正極と負極を捲回し、電池ケースに充填する際、この軸を取り除くために発生する。高容量化のためにはこの隙間を小さくする事が重要な課題となっている。実際、体積変化が比較的小さいリチウムイオ

ン電池では、重要な課題である。ところが、負極にリチウムと合金化する金属を用いた電池では負極の体積変化が大きいため、捲回群の中央部の隙間や捲回群の外周とケースの隙間を適正化しないと、集電体であるリチウムと合金化しない金属が変形できずに、応力が部分的に集中し、亀裂や破断が起ってしまう場合がある。

【0046】リチウムと合金化する金属の体積膨張は、充電によって、リチウムと合金化する金属の種類や充電量にもよって異なるが、通常の充電状態では、おおよそ2～4倍である。このリチウムと合金化する金属は、通常、数10～80%近い空孔率を有するため、一部はこの孔で膨張を吸収できるが、それにも限界がある。このため、捲回群に対する隙間の大きさ（放電時）として、リチウムと合金化する金属の種類によっても異なるが、前述したように電池の断面積での比較でリチウムと合金化する金属の0.3倍から1.0倍が必要となる。この膨張を緩和するためには、捲回群の中央部の隙間と捲回群の外周とケースの隙間の面積をほぼ同程度にする事が最も望ましい。しかし、どちらか一方の隙間を大きくしても効果は得られる。この場合には、膨張を緩和するための負極の変形が、部分的に大きくなる。

【0047】リチウムと合金化する金属として錫を用いた場合は、特に大きくリチウムと合金化して、 $Li_{11}Sn$ が形成されると体積は3.8倍になる。しかし、実際の充電による合金化の反応では、この領域までリチウムの合金化は進まず、おそらく、 $Li_{11}Sn$ あるいは $Li_{11}Sn$ までで合金化は終了し、2.5～2.9倍まで膨張する。実際にメッキ法により得た層は、約50%の空孔率を有しているが、この孔で吸収できる膨張は、おおよそ膨張分の約70%であり、これ以外の膨張に対する吸収は錫の層以外に求めなければならない。そのためには上記のような隙間が必要になる。

【0048】尚、集電体上に設けられる上記リチウムと合金化する金属からなる層の空孔率は、集電体上に設けられた層のトップの面と集電体面とで形成されるリチウムと合金化する金属の層の見かけ上の空間において、実際にこの金属材で占められていない空間（空孔）の割合であり、具体的には上記層の容積（厚み×面積）を V' とし、層の構成材（リチウムと合金化する金属材）の夫々の重量と比重（真密度）をそれぞれ w_i 、 d_i とするとき、層の金属の占める真の容積 V （ $V = \sum (w_i / d_i)$ ）となり、このとき空孔率を $(V' - V) / V'$ とする。（リチウムと合金化する金属の層の重量 $W = \sum w_i$ （金属材が一種の場合 $W = w$ ）で、層のかさ密度が $d' = W / V'$ である）。この空孔率は前述した集電体の空孔率と実質的には同義であるが、このリチウムと合金化する金属の層については、複数種の金属元素が用いられることも多く、この場合、層を構成する材料の真密度を厳密には層の材料の組成を考慮して定める必要がある為、上記のように規定した。

【0049】実際に、上記の錫メッキ法により作製したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極を用い捲回群を作製し、この時、捲回群の中央部の隙間を捲回軸の径を変えることにより変えた。この隙間が、錫のメッキ層の横断面積の0.2倍の時には充電時に集電体として用いていた銅のシートが破断した。しかし、0.3倍とした場合には負極が若干の変形はしたものの、破断はしなかった。この隙間は大きい程、錫の膨張を吸収しやすいが、容量が低下するので、おのずと限界があり、有効な上限はおのずと決まる。

【0050】本発明のリチウム二次電池は、リチウム二次電池用正極とリチウムと合金化しない金属を集電体とし、その表面にリチウムと合金化する金属を配置したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極をセパレータを介して捲回した電池において、セパレータがフィルムと不織布からなることを特徴としており、この作用は、充電時に起るリチウムと合金化した金属の膨張によって起るリチウムと合金化しない金属の応力を不織布によって、緩和することができる。

【0051】リチウム二次電池では、リチウムイオン二次電池も含めて、通常、厚さ数10 μ mの微孔を有したフィルム状のセパレータが用いられている。これは、リチウム二次電池の負極で生成しやすいリチウム金属のデンドライトによるショートを防止するために用いられている。また、このフィルムは製造途中で混入した微少な異物等によるショートも防いでいる。しかし、このフィルム状セパレータでは充電した際の、リチウムと合金化する金属の膨張によるリチウムと合金化しない金属の応力を緩和出来るだけの柔軟性がない。

【0052】一方、不織布は、短繊維を集めて一定の厚さに抄いたものであり、フィルム状のセパレータに比べて、厚み方向に対する柔軟性が高く、上記の膨張による変形を吸収するには非常に適している。しかし、この不織布は短繊維間の隙間の目が大きく、上述のフィルム状セパレータのようにデンドライトによるショート防止や混入した異物によるショートを防止できない。このため、フィルム状セパレータとともに用いるのが望ましい。

【0053】一方、ポリマー電池と呼ばれる電解質にゲルを用いた電池では、ゲル状の電解質がフィルム状セパレータのような働きをし、デンドライトによるショート防止や混入した異物によるショート防止をする。このため、ゲル電解質を用いた電池では不織布のみの使用でも全く問題ない。このように、セパレータとして不織布を併用する事により、充電時にリチウムと合金化する金属が膨張して、リチウムと合金化しない金属にかかる応力を緩和する事が出来る。

【0054】以上述べたように、リチウムと合金化する金属とリチウムと合金化しない金属を組み合わせる事により、高容量化が達成でき、且つ、充電時に

リチウムと合金化する金属が膨張する際、リチウムと合金化しない金属、いわゆる集電体に適宜変形を起こさせ、集電体の応力を緩和させることにより、長寿命を達成している。

【0055】以下、本発明の実施態様例を、図1を参照して説明する。図1は、本発明の二次電池に用いたリチウム二次電池用電極構造体からなる負極の断面を示す概略図である。一例として、パンチングメタルを用いた負極を示した。図1(a)は平面図、(b)はAA線断面図である。101は空隙部(開孔部)であり、102はリチウムと合金化しない金属103(負極集電体)の上にリチウムと合金化する金属104(負極活物質)を配した負極を示している。この図において破線10は組み立て後で充電前の状態であり、実線20は充電後の負極が変形した後を示している。集電体は穴が小さくなるように、膨張、変形する。エキスパンド発泡体を用いた場合も同様である。シート状の集電体を用いた場合には、主に捲回する長手方向に伸びる。実際の電池ではタイトに捲回あるいは積層されているため、伸びる事はほとんど不可能に近く、応力を緩和できず、亀裂、破断、あるいは集電体からリチウムと合金化する金属の剥離が起る。

【0056】負極の作製方法の具体例を示す。

(1) リチウムと合金を作る金属元素のイオン化傾向が、リチウムと合金を作らない金属元素より高い場合には、リチウムと合金を作る金属元素からなる部材をリチウムと合金を作らない金属元素の塩の溶液に浸す事によって、リチウムと合金を作る金属元素の一部をリチウムと合金を作らない金属元素で置換する事ができる。置換量は、溶液に浸す時間、溶液中の塩の濃度、溶液の温度によって制御する事が出来る。すなわち、溶液に浸す時間を長くすれば、置換量が多くなり、溶液中の塩の濃度を上げるか、溶液の温度を上げれば置換反応の速度を速める事になる。

【0057】(2) 他の方法としては、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層を電解メッキ、無電解メッキ、レーザメッキ、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、クラスティオンビーム蒸着、熱CVD (Chemical Vapor Deposition)、減圧CVD、プラズマCVD、レーザCVDなどにより、集電体上に被覆させる方法が使用できる。また、スクリーン印刷などの方法で、リチウムと合金を作る金属元素を含有するインクあるいはペーストのコーティング手法も用いる事が出来る。

【0058】(3) 他に、リチウムと合金を作らない金属元素からなる基材を集電体としてそのまま用い、その上にリチウムと合金を作る金属元素からなる層を、スパッタリング、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、クラスティオンビーム蒸着、熱CVD (Chemical Vapor Deposition)、減圧CVD、プラズマC

15

VD、レーザCVDなどにより、集電体上に被覆させる方法が使用できる。また、スクリーン印刷などの方法でリチウムと合金を作らない金属元素を含有するインクあるいはペーストのコーティング手法も用いる事が出来る。

【0059】上記の(1)、(2)、(3)に共通する事であるが、リチウムと合金化しない金属(集電体の材料)としてパンチングメタルや、エキスパンドを用いる場合には、はじめからリチウムと合金化しない金属(集電体の材料)をパンチング状、エキスパンド状にしており、上記のような方法で、リチウムと合金を作る金属を配してもよく、逆に、シート状の集電体に上記のような方法でリチウムと合金を作る金属を配した後、打ち抜いてパンチング状としたり、スリットを入れ引っ張って、エキスパンド状にしてもよい。

【0060】本発明におけるリチウム二次電池用電極構造体からなる負極の集電体であるリチウムと合金化しない金属は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、負極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。

【0061】本発明におけるリチウム二次電池用電極構造体からなる負極のリチウムと合金を作る金属元素としては、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、インジウム、亜鉛などが使用でき、特に、アルミニウム、ゲルマニウム、マグネシウム、カルシウム、鉛、錫が好適である。

【0062】図2は、本発明の二次電池の断面を示す概略図であり、負極201と、正極202、セパレータ203、電解質、電池ケース204、及び隙間205から構成されている。(a)は充電前、(b)は充電後を示している。負極201が変形部206を生じる事によって、正極202やセパレータ203も変形するが、負極201に亀裂や切断は起っていない。もちろん、正極202やセパレータ203にも亀裂や破断は発生しない。これは、電池ケースの中に図2のような隙間205を適正に設けた事による効果である。又、同図に示す構造では電池204と電極、セパレータからなる捲回構造の間に隙間(例えば0.1mm程度)を設けてもよい。

【0063】一方、従来の二次電池の一例を図3に示す。これはシート状の集電体を用い、捲回軸部分の隙間306を小さくタイトに捲回群をケースに充填し、充放電を繰り返した後の電池の断面図である。負極301が応力を緩和できずに破断部305が生じている。同時にセパレータ303や正極302も破断している。充放電

16

寿命試験の結果、著しい容量低下が起ったが、原因はこの破断であるのは明らかであった。図2では捲回形電池について述べたが、この手法は角型電池やシート状電池にも適用が可能である。

【0064】次に、本発明のリチウム二次電池の構成・製造方法について述べる。本発明における正極は、集電体、正極活物質、導電補助材、結着剤などから構成されたものである。この正極は、正極活物質、導電補助材、及び結着剤などを混合したものを、集電体の表面上に成形して作製される。

【0065】正極に使用する導電補助剤としては、黒鉛、ケッチェンブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラック、ニッケルなどの金属微粉末などが挙げられる。正極に使用する結着剤としては、例えば、電解液が非水溶媒系の場合には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はポリフッ化ビニリデンやテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、電解液が水溶液系の場合には、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミドが挙げられる。

【0066】正極に使用する集電体としては、負極に使用する集電体と同様な材料及び形状が使用できる。

【0067】負極活物質が、リチウムであるリチウム電池では、正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属酸化物、又はリチウム-遷移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところの、Sc、Y、ランタノイド、アクチノイド、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cuが好適に用いられる。

【0068】本発明における正極の集電体は、充放電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給する、あるいは発生する電流を集電する役目を担っている。したがって、正極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては、ニッケル、チタニウム、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。

【0069】本発明におけるセパレータは、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0070】セパレータは、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラ

ス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂などの不織布あるいはマイクロボア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくい、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。不織布もフィルムと同じ材質で問題無い。

【0071】本発明における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

- (1) そのままの状態で用いる方法。
- (2) 溶媒に溶解した溶液として用いる方法。
- (3) 溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0072】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。負極活物質がリチウムであるリチウム電池では、以下に示す電解質とその溶媒が、好適に用いられる。

【0073】電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 などの酸、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph:フェニル基) から成る塩、およびこれらの混合塩が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどの陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行つておくことが望ましい。

【0074】電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又はこれらの混合液が使用できる。

【0075】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよ

い。

【0076】セパレータとして不織布のみを用いるためには、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。なお、ゲル化することにより漏液も防止できる。

【0077】【電池の形状と構造】本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0078】以下では、図4、図5を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図5は単層式扁平形(コイン形)電池の断面図であり、図4はスパイラル式円筒形電池の断面図を表している。これらのリチウム電池の基本的な構成は、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0079】図4および図5において、403と501は負極、406と502は正極、408と505は負極端子(負極キャップまたは負極缶)、409と506は正極端子(正極缶または正極キャップ)、407と503はセパレータ・電解液、410と504はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0080】図5に示す扁平形(コイン形)の二次電池では、正極材料層を含む正極502と負極材料層を備えた負極501が少なくとも電解液を保持したセパレータ503を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶506内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ505により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット504が配置されている。

【0081】図4に示すスパイラル式円筒形の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極活物質層405を有する正極406と、負極集電体401上に形成された負極活物質層402を有した負極403が、少なくとも電解液を保持したセパレータ407を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極缶408内に収容されている。また、当該負極缶408の開口部側には正極端子としての正極キャップ409が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケッ

ト410が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板411を介して正極キャップ側と隔てられている。正極406については正極リード413を介して正極キャップ409に接続されている。又負極403については負極リード412を介して負極缶408と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁414が設けられている。

【0082】以下では、図4や図5に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 負極(403、501)と正極(406、502)の間に、セパレータ(407、503)を挟んで、負極缶(408)または正極缶(506)に組み込む。

(2) 電解質を注入した後、正極キャップ(409)または負極キャップ(505)とガスケット(410、504)を組み立てる。

(3) 上記(2)を、かしめることによつて、電池は完成する。

【0083】なお、上述したリチウム電池の材料調製、および電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0084】本発明におけるガスケット(410、504)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリプロピレン等各種樹脂が使用できる。電池の封口方法としては、図4と図5のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0085】本発明における電池の負極缶(408)、及び負極キャップ(505)の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。逆に電池缶が正極(506)、及びキャップが正極(409)となる場合には、電池ケース(ハウジング)の材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛やアルミニウムなどの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0086】本発明の電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁414が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0087】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0088】実施例1

図4に示した断面構造のAAサイズ(14Φ×50)のリチウム二次電池を作製した。まず、負極の作製から説明する。負極のリチウムと合金化しない金属からなる集

電体は、厚さ14μmの銅シートに直径1.2mmの穴をあけ、その空孔率(開孔率)を5%、10%、30%、50%、60%とした。

【0089】一方、リチウムと合金化する金属として錫を用いた。上記のように準備した集電体に錫メッキを施した。メッキ浴は20℃の硫酸錫1Nの水溶液、対極は錫を用い、電流密度10mA/cm²で30分間通電し、錫を析出させた。析出量は25mg/cm²であつた。厚みは両側共に30+/-3μmであつた。この析出層の密度は4.1g/cm³であり、約50%の空孔率を持っている。電流密度は見かけの電流密度であり、バンチングメタルやエキスパンドの空孔も面積として含まれる。したがって、メッキされた錫の重量はどの集電体の場合でも同じであり、空孔率が大きいかほどメッキされる厚みは厚くなった。

【0090】正極活物質としては、電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム-マンガン酸化物を調整した。調整したリチウム-マンガン酸化物にアセチレンブラックの炭素粉3重量%(3wt%)とポリフッ化ビニリデン粉5wt%を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを追加してペースト状に調整した後、アルミニウム箔に乾燥塗布して正極を成形した。

【0091】セパレータは厚さ25μmのポリプロピレン製の微細孔フィルムを用いた。電解液には、十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の等量混合溶媒に、4フッ化硼酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを用いた。

【0092】組み立ては乾燥窒素雰囲気で行い、正極と負極の間にセパレータを介して捲回した。捲回軸径は2.5mmとした。負極の厚みが異なるため、捲回は捲回群の直径が13.7mmにし、捲回方向の長さはそれぞれ異なっている。電池ケースは鉄にニッケルメッキしたものをを用いた。蓋は安全弁を備えた鉄にニッケルメッキを施したものをを用いた。パッキンはフッ素樹脂を用いた。

【0093】実施例2

集電体は銅シートにスリットを入れて、長径1.5mm、短径1.0mmのダイヤモンド型のエキスパンドとした。空孔率は同様に5%、10%、30%、50%、60%とした。その他、負極、正極、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0094】実施例3

三次元の集電体(不織布)は銅の太さが平均10μm、長さが平均0.5mmの短繊維を800℃の水素雰囲気中で焼結する事によって得た。焼結体の空孔率は50%であつた。その他、負極、正極、組み立て方法等は実施例1と同様である。

【0095】実施例4

集電体に厚さ14 μ mの銅シートを用い、実施例1と同様に錫をメッキし負極を得た。実施例1の正極と組み合わせて、捲回軸の太さを3.0mm、4.0mm、5.0mmとし、電池を捲回した。この捲回軸の横断面積は、それぞれ錫メッキ層の横断面積の約30%、60%、100%に相当する。捲回軸径を変えたと捲回群の直径が変化するので、負極、正極およびセパレータを適宜切断し、捲回群の直径を13.7mmとした。その他、電解液、電池ケース、上蓋は実施例1と同じとした。

【0096】実施例5

集電体に厚さ14 μ mの銅シートを用い、実施例1と同様に錫をメッキし負極を得た。この負極を実施例1の正極と組み合わせて捲回した。捲回軸の直径は2.5mmとした。捲回群径を13.8mmにするために、本実施例の正極、負極、セパレータは適宜切断した。セパレータはポリプロピレン性の不織布と微細孔フィルムをサンドイッチし、50 μ mの厚みに調整したものを用いた。

【0097】比較例1

負極のリチウムと合金化しない集電体は、厚さ14 μ m*20

表1

| 電池No | 集電体の種類 | 空孔率(%) | 電池容量(%) | 充放電寿命(%) |
|--------|--------|--------|---------|----------|
| 実施例 1A | パンチング | 5 | 98.8 | 1100 |
| 実施例 1B | 同 上 | 10 | 96.2 | 1150 |
| 実施例 1C | 同 上 | 30 | 91.2 | 1200 |
| 実施例 1D | 同 上 | 50 | 86.2 | 1200 |
| 実施例 2A | エキスパンド | 5 | 98.2 | 1150 |
| 実施例 2B | 同 上 | 10 | 95.8 | 1200 |
| 実施例 2C | 同 上 | 30 | 90.0 | 1200 |
| 実施例 2D | 同 上 | 50 | 85.0 | 1180 |
| 実施例 3 | 同 上 | 50 | 86.2 | 1200 |
| 比較例 1 | シート | 0 | 100 | 100 |

【0101】表1から、空孔を有する集電体を用いた全ての実施例の負極は厚みが厚くなり、所定の寸法の径の電池缶に入れたために、正極の長さが短くなり、正極容量が減少し、電池容量は少なくなっている。実施例1の場合、集電体の空孔が5%あると、メッキ厚さは約5%厚さが増える。しかし、負極の厚さは正極の厚さの約30%であるため、容量に対する影響はこの場合、-1.2%で、98.8%であった。一方、寿命は、1100%と延びていた。以下、実施例1以外も同様な傾向であった。比較例1が寿命になったところで解体したとこ

*の銅シートを用い、実施例1と同様に錫メッキをして、負極とした。その他、正極、セパレータ、電解液、電池ケース、上蓋は実施例1と同様である。

【0098】これらの作製したリチウム二次電池の評価を以下の条件で行った。サイクル試験は、正極活物質重量から計算される電気容量を基準に0.5CmA（容量/時間の0.5倍の電流）で充放電を行った。充電は2時間、カットオフ電圧4.5Vとし、充電休止時間は30分とした。放電のカットオフ電圧は2.5Vとした。充電のカットオフ電圧は電解液中の溶媒の分解を進行させないように決めた。電池の充放電には、北斗電工社製HJ-106Mを使用した。電池容量は充放電3回目の放電容量とし、サイクル寿命（充放電寿命）は充電電位が4.5Vに達したサイクル数とした。

【0099】本発明のリチウム二次電池用電極構造体からなる負極を用いて作製した実施例のリチウム二次電池と比較例1の電池容量とサイクル寿命の結果を、比較例を100(%)として、表1に示した。

【0100】

【表1】

ろ、5個所に亀裂が入り、そのうち、2個所は完全に破断していた。実施例の電池は、全て、比較例1に比べて容量が若干低下するものの、サイクル寿命は著しく向上させる事が出来た。

【0102】捲回軸の径を変えて、捲回軸径に対する錫メッキ層の横断面積を変えた電池の試験結果を、表2に示す。比較例1の捲回軸径に対する錫メッキ層の横断面積の比率は20%である。

【0103】

【表2】

表 2

| 電池No | 捲回軸直径 (mm) | 電池容量 (%) | 電池寿命 (%) |
|--------|------------|----------|----------|
| 実施例 4A | 3.0 | 98.0 | 850 |
| 実施例 4B | 4.0 | 95.0 | 900 |
| 実施例 4C | 5.0 | 91.0 | 900 |
| 比較例 1 | 2.5 | 100 | 100 |

【0104】実施例4Aは容量が2%低下して、比較例1の98%となったが、寿命は85.0%と、長寿命を達成する事が出来た。実施例4B、実施例4Cの場合も同様であった。しかし、捲回軸径が必要以上に大きても、より長寿命にはならず、容量が低下するというデメリットが目立つ。寿命終了後の電池を解体したところ、比較例1は亀裂や破断が見られたが、実施例4Aなどには亀裂は見られず、捲回群の一部に、図2(b)に示したような変形が見られた。このような変形が起つても、電池特性には影響ないようである。

10*【0105】セパレータとしてフィルムと不織布を用いた電池の結果を表3に示す。実施例5の電池の容量はセパレータが厚くなったため、電池容量が10%減少し、比較例1の90%であった。充放電寿命は950%と大幅に増加した。実施例5の電池を解体したところ、負極、正極、セパレータに若干の変形は見られたものの、実施例4Aの電池より変形よりは少なかった。

【0106】

【表3】

*

表 3

| 電池No | セパレータ | 電池容量 (%) | 電池寿命 (%) |
|-------|----------|----------|----------|
| 実施例 5 | フィルム+不織布 | 90.0 | 950 |

【0107】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、リチウムと合金化しない金属にリチウムと合金化する金属を配したリチウム二次電池用電極構造体からなる負極において、充放電によつて、負極のリチウムと合金化しない金属が伸びや変形する事によって、リチウムと合金化する金属の膨張による歪みを緩和し、負極のリチウムと合金化しない金属の亀裂や破断を防ぎ、長寿命であると同時に高容量なリチウム二次電池を提供する事が出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池に用いたリチウム二次電池用電極構造体からなる負極を示す概略図である。

【図2】本発明の二次電池の一実施態様の横断面を示す概略図である。

【図3】従来の二次電池の横断面を示す概略図である。

【図4】円筒形電池の縦断面の概略図である。

【図5】偏平形電池の縦断面の概略図である。

【符号の説明】

- 10 組み立て後で、充電前の状態（破線）
 20 充電後の状態（実線）
 101 空隙部（開孔部）

102、201、301、403、501 負極

103 リチウムと合金化しない金属

104 リチウムと合金化する金属

202、302、406、502 正極

203、303 セパレータ

204、304 電池ケース

205 隙間

401 負極集電体

402 負極活物質層

404 正極集電体

405 正極活物質層

407、503 セパレータ・電解液

408 負極缶（負極端子）

409 正極キャップ（正極端子）

410、504 ガスケット

411 絶縁板

412 負極リード

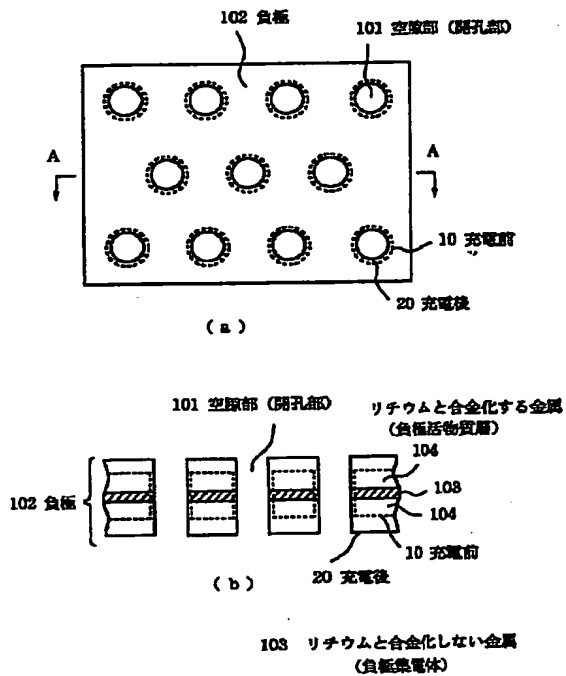
413 正極リード

414 安全弁

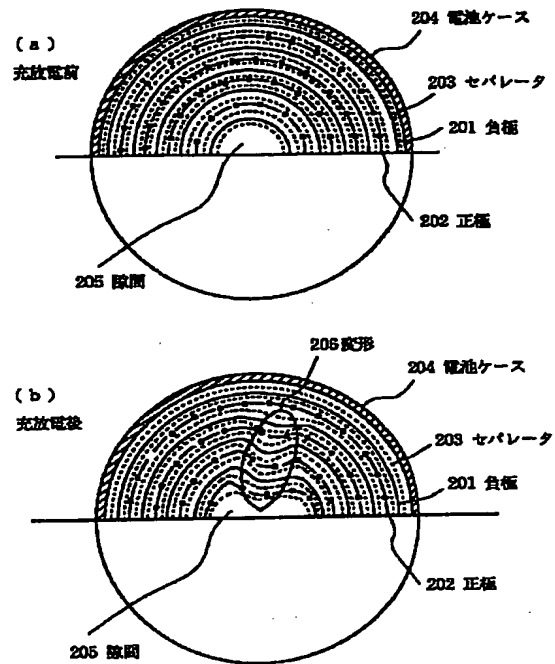
505 負極キャップ（負極端子）

506 正極缶（正極端子）

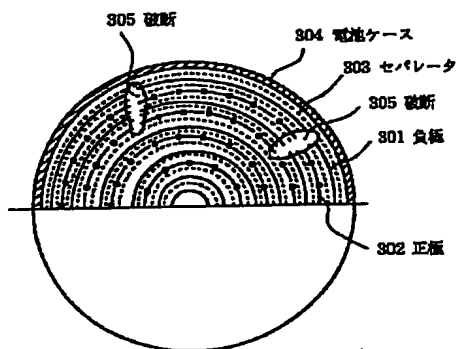
【図1】



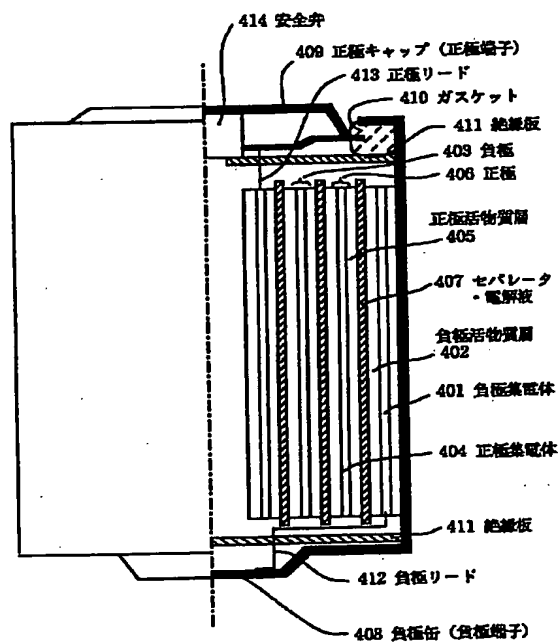
【図2】



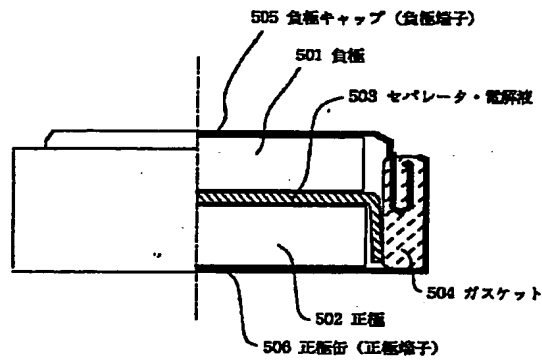
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H01M 4/66
 4/80
 10/40

識別記号

F I

H01M 4/66
 4/80
 10/40

A
 C
 B